

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年3月22日 (22.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/19906 A1

(51) 国際特許分類: C08J 9/28, B01D 71/56,
67/00, H01M 2/16, 10/40, B32B 27/34

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06234

(22) 国際出願日: 2000年9月12日 (12.09.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/258734 1999年9月13日 (13.09.1999) JP
特願平11/258735 1999年9月13日 (13.09.1999) JP
特願2000/33188 2000年2月10日 (10.02.2000) JP
特願2000/140086 2000年5月12日 (12.05.2000) JP
特願2000/182973 2000年6月19日 (19.06.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野隆央 (OHNO,

Takao) [JP/JP]. 定延治朗 (SADANOBU, Jiro) [JP/JP]. 中村 勤 (NAKAMURA, Tsutomu) [JP/JP]. 本多 勤 (HONDA, Susumu) [JP/JP]. 石渡豊明 (ISHIWATA, Toyooki) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, ID, JP, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMETHAPHENYLENE ISOPHTHALAMIDE BASED POLYMER POROUS FILM, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND SEPARATOR FOR CELL

(54) 発明の名称: ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜、その製造方法および電池用セパレータ

(57) Abstract: A polymethaphenylene isophthalamide based polymer porous film having excellent gas permeability and resistance to heat, and a satisfactory pore structure, which may be produced by a method comprising casting a dope of polymethaphenylene isophthalamide onto a support and coagulating it in a coagulation bath. The porous film may contain an inorganic whisker and may form a composite porous film together with another thermoplastic polymer film.

(57) 要約:

ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜であって、優れた通気性、耐熱性を有し、また良好な多孔構造を有する。ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーのドープをキャストし、凝固浴中で凝固させることを含む方法により製造される。この多孔膜は、無機ウイスキーを含んでいてもよく、他の熱可塑性ポリマー膜と複合されて複合多孔膜を形成してもよい。

明 細 書

ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜、その製造方法および電池用セパレータ

技術分野

本願発明は、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーからなる耐熱性の多孔膜、その多孔膜の製造方法およびその多孔膜からなる電池用セパレータに関する。

背景技術

従来、多孔膜としてはポリプロピレンを始めとするポリオレフィン系のものが知られているが、これらは耐熱性に乏しく、例えば、180℃を超える用途などにおいては、膜および孔の寸法変化が大きく、多孔膜としての機能が低下もしくはなくなるなどの問題が発生している。

それに代わる耐熱性に優れる膜としては、芳香族ポリアミドが知られており、この重合体による多孔膜についても特公昭59-14494号や特公昭59-36939号に記載されている。しかしながら、近年、多孔膜においては、薄膜化が進行し、それに伴い膜に要求されるヤング率が高くなっていく傾向があり、これまでの方法で製造された芳香族ポリアミド多孔膜ではヤング率が不十分となっており、延伸による配向結晶化によりヤング率を向上させることが試みられているが、従来方法では、例えば、乾式加熱延伸すると延伸温度が高いために軟化し、多孔構造がつぶれて緻密化し、孔が塞がってしまうという問題や、沸水中で延伸する場合には温度が低いために延伸倍率が上がらず、ヤング率が向上しないという問題

がある。

一方、例えばリチウムイオン電池などの電池用セパレータとして使用されるシートとしては、幾つかの種類の製品が開発されており、なかでも、透気性、含浸性に富み、かつ、必要な力学特性が得られる合成繊維不織布が多く用いられている（例えば、特開昭63-108664号、特開昭63-108665号、特開平4-56062号公報）。また、電池においては、過充電や外部短絡などに起因して電池の変形、内容物の噴出、発火等の問題があり、かかる問題を解決するため、前述した特公昭59-14494号や特公昭59-36939号には、そこに開示されている耐熱性、耐薬品性に優れた芳香族ポリアミドの多孔質フィルムを電池用のセパレータとして用いることも提案されている。さらに、特開平5-335005号公報、特開平7-78608号公報、特開平7-37571号公報には、全芳香族ポリアミド（アラミド）繊維からなる不織布または紙状シートを電池用セパレータとして使用することが提案されている。しかしながら、このような電池用セパレータにおいては、その厚さは薄いほど内部の電気抵抗が小さくなり、優れた電気特性を発揮するのであるが、上記の如きフィルムや不織布、紙シートでは、50 μ m以下の厚さでは十分な強度がなく、さらに均一性に優れたものを工業的に製造することは非常に困難である。

また、電池において、セパレータは、正電極と負電極間に介在する重要な部材であるが、それに期待される電気的特性と安全性とに対する矛盾する要求を満たすために、近年では、セパレータにシャットダウン機能を持たせる工夫がなされている。シャットダウンとは、過電流、外部短絡などのトラブルにより電池温度が上昇した際に、セパレータである多孔質フィルムが熔融してその孔が塞がり、電流が遮断されることをいう。こうしたことから薄膜の多孔質フィ

ルムの製造が可能であるポリエチレンやポリプロピレン製の多孔質フィルムを支持体とし、それにより融点の低い加熱溶融可能な閉塞材を併存させることにより、高温時に閉塞材が加熱溶融し、多孔質フィルムの孔を塞ぐようにして、シャットダウン機能をもたせることが特開昭60-52号公報、特開昭60-136161号公報に提案されている。しかし、これらは、ポリエチレンやポリプロピレンの熱可塑性フィルムを基材にしているため、耐熱性が低く、安全性の面で用途が大幅に制限されるという問題がある。

発明の開示

これに対し、本発明は、耐熱性、耐薬品性および寸法安定性に優れるとともに、高ヤング率であってかつ十分な通気性を有する芳香族ポリアミド系ポリマー多孔膜を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、そのような芳香族ポリアミド系ポリマー多孔膜を製造することのできる方法を提供しようとするものである。

本発明は、さらに、上記の如き芳香族ポリアミド系ポリマー多孔膜を用いた電池用セパレータを提供しようとするものである。

本発明は、また、上記の如き芳香族ポリアミド系ポリマー多孔膜を含む複合膜およびそれを用いた電池用セパレータを提供しようとするものである。

さらに、本発明は、かかる電池用セパレータを用いた電池を提供しようとするものである。

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを用い、これをアミド系溶剤に溶解してなるドープをキャストし、このポリマーの非溶剤を含有するアミド系溶剤からなる凝固浴中で凝固させ、次いで延伸等

の特定の処理を行うことにより、高ヤング率のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜（以下単にポリアミド多孔膜ということもある）を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

したがって、本発明は、通気性が $0.2 \sim 1000 \text{ ml/秒}$ であり、かつ、 350°C で10分間熱処理したときの熱処理後の通気性の保持率が処理前に対して60%以上であるポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜を提供する。

本発明は、また、多孔度が60～80%であり、断面孔積層係数が2.5以上である多孔構造を有し、少なくとも一方向について300～800 Kmの比ヤング率を有するポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜を提供する。

本発明は、さらに、通気性が $0.2 \sim 1000 \text{ ml/秒}$ であり、かつ、 350°C で10分間熱処理したときの熱処理後の通気性の保持率が処理前に対して60%以上であり、さらに多孔度が60～80%であり、断面孔積層係数が2.5以上である多孔構造を有し、少なくとも一方向について300～800 Kmの比ヤング率を有するポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜を提供する。

本発明は、また、無機ウイスキーを含有し、10～80%の多孔度と少なくとも一方向について200～5000 Kmの比ヤング率とを有するポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜を提供する。

本発明は、また、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶剤に溶解してなるドープをキャストし、前記ポリマーの非溶剤を含有するアミド系溶剤からなる凝固浴中で凝固させることを含むポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜

の製造方法を提供する。

本発明は、また、上記した本発明に係る多孔膜からなる電池用セバレータを提供する。

本発明は、また、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの多孔層と加熱溶融可能な熱可塑性ポリマーの多孔層との少なくとも2層を含む多孔膜を提供する。

本発明は、さらに、上記した本発明に係る複合多孔膜からなる電池用セバレータおよびかかる電池用セバレータを用いたリチウムイオン電池を提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の第1の態様においては、通気性が0.2～1000ml/秒、好ましくは0.4～200ml/秒であり、かつ、350℃で10分間熱処理したときの熱処理後の通気性の保持率が処理前に対して60%以上、好ましくは70%以上である。通気性が1000ml/秒を超えるとヤング率が低く、ハンドリング性が不良となり、また0.2ml/秒未満であると多孔がつぶれて緻密な構造になってしまうことを意味する。350℃で10分間熱処理したときの熱処理後の通気性の保持率が60%以上であれば、この多孔膜は十分な耐熱性を有していると評価することができる。

本発明のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の第2の態様においては、多孔度が60～80%、好ましくは65～75%であり、断面孔積層係数が2.5以上、好ましくは3～500である多孔構造を有する。多孔度を60～80%に保つことが、高い強度と十分な多孔性とを必要とする用途には重要であり、多孔度が60%未満であると多孔性が不足し、また80%を超えると

強度が不足することがある。断面孔積層係数が2.5以上であれば、膜断面内の多孔構造が良好であると評価することができる。また、この多孔膜は、少なくとも一方向について200～800 Kmの比ヤング率を有することが望ましく、高機能を要求される用途では300～700 Kmの比ヤング率を有するのが好ましい。

本発明のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の第3の態様においては、通気性が0.2～1000 ml/秒であり、かつ、350℃で10分間熱処理したときの熱処理後の通気性の保持率が処理前に対して60%以上であり、さらに多孔度が60～80%であり、断面孔積層係数が2.5以上である多孔構造を有し、少なくとも一方向について200～800 Kmの比ヤング率を有する。

本発明のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜は、1～10 μ mの厚さを有するのが好ましい。厚さが10 μ mを超えると、電池用セパレータとして用いたときに電池容量密度が不十分となったり、イオン伝導度、充電効率が低下することがある。一方、厚さが1 μ m未満であると、電解液保持能力や機械的強度が不十分であることがある。この厚さは、2～6 μ mであるのがさらに好ましい。

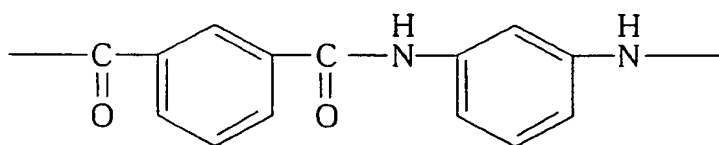
次に、上記本発明に係るポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法について説明する。

本発明に従い、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶剤で溶解した溶液からなるドーブをキャストし、このキャスト物を前記ポリマーの非溶剤を含むアミド系溶剤からなる凝固浴中に浸漬して凝固させることにより、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜を製造することができる。

一般には、例えば、上記ドーブを支持体上にキャストし、このキ

キャスト物を支持体に載せたまま上記凝固浴中に浸漬することにより凝固させるのである。次いで、所望により、この凝固膜を、水洗していったんアミド系溶媒および凝固液を除去した後、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの非溶剤を含むアミド系溶剤からなる延伸浴中で延伸し、またはポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの非溶剤を含むアミド系溶剤からなる浴中で浸漬処理し、最後に水洗を行ってもよい。なお、場合によっては、上記のいずれの水洗工程も省略することができるが、延伸処理または浸漬処理後の水洗をしないと多孔膜中に上記で用いた溶媒が残存し、可塑化効果により軟化温度が極端に低下することがあるので、一般的には水洗を行うのが望ましい。

本発明で用いるメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーとは、メタ芳香族ジアミンとメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとの重縮合によって得られる構造を有するポリマーを意味するが、一部共重合成成分を使用することもできる。すなわち、メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーは、典型的には、主として下記式



で表される繰り返し単位からなるポリマーを挙げることができるが、これらのポリマーに限定されるものではない。共重合成成分としては、例えば、アミン成分またはカルボン酸成分として、パラ芳香族ジアミン、パラ芳香族ジクロライド、脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸や脂環族ジアミン、脂環族ジカルボン酸を挙げることができる。

具体的には、メタ芳香族ジアミンとしては、1, 3-フェニレンジアミン、1, 6-ナフタレンジアミン、1, 7-ナフタレンジアミン、2, 7-ナフタレンジアミン、3, 4'-ビフェニルジアミン等を挙げることができる。また、メタ芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、1, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 7-ナフタレンジカルボン酸、3, 4'-ビフェニルジカルボン酸等が挙げられる。

また、共重合モノマーとしては、具体的には、パラ芳香族ジアミンとしてパラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノビフェニル、2-メチル-パラフェニレンジアミン、2-クロロ-パラフェニレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン等を挙げることができ、パラ芳香族ジカルボン酸ジクロライドとしてテレフタル酸クロライド、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸クロライド等を挙げることができ、脂肪族ジアミンとしてヘキサレンジアミン、デカンジアミン、ドデカンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等を挙げることができ、また脂肪族ジカルボン酸としてエチレンジカルボン酸、ヘキサメチレンジカルボン酸等を挙げることができる。ただし、上記のいずれに関してもこれらに限定されるものではない。

本発明に係るポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶剤で溶解したドーブ（以下単にドーブということもある）のポリマー濃度は、好ましくは3～30重量％、さらに好ましくは3～25重量％、特に好ましくは5～20重量％である。

このドーブに有用なアミド系溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の極性溶剤が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、本発明の目的に反しない限り、用いられるポリメタフェニレ

ンイソフタルアミド系ポリマーを溶解するものであって、アミド基を含有するものであればいかなるものであってもよい。なお、本発明に用いられるポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを溶解できる溶剤はアミド系溶剤に限定されることから、本発明で用いられる溶剤はこのアミド系溶剤に限定される。

また、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの溶解性を向上させるために 1 価または 2 価の陽イオン金属塩を用いることができる。原則的には、本発明では、かかる金属塩を含まない方が好ましいけれども、用いる場合には、かかる金属塩は、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー 100 重量部に対して 0 ~ 50 重量部となる量でアミド系溶剤中に存在させるのが好ましく、具体的には塩化カルシウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、塩化マグネシウム等が挙げられる。金属塩のアミド系溶剤中への添加、溶解は、通常の方法で行うことができ、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの溶解の前であっても、その間であっても、またその後であってもよい。

上記ドープを支持体上にキャスト（流延ともいう）し、そのキャスト物を支持体とともに凝固浴に導入する。この場合、支持体としては、金属ドラム、エンドレスの金属ベルト、有機フィルム、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートフィルム等が挙げられる。より好ましくは、シリコーン等により離型処理が施されているものがよい。

なお、キャストする際のドープの温度については、特に制限がないが、ドープの粘度が 1 ~ 2,000 ポイズの間になるように選択するのが好ましく、5 ~ 500 ポイズの間になるように選択するのがさらに好ましい。

また、キャストする際にキャスト物の形状をシート状に保つため

、支持体および支持体の周辺の雰囲気温度の範囲を選択し、また支持体周辺の雰囲気を送風等によって調節することも、本発明の方法を実施する場合に有効であるが、これらの条件は試行錯誤によって決めることができる。

凝固浴には、アミド系溶剤と、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに対する非溶剤とを用いる。このポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに対する非溶剤は、用いられるアミド系溶剤に対して不活性であるのが好ましい。

具体的には、アミド系溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、これらのうちではN-メチル-2-ピロリドンが好ましい。

また、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの非溶剤としては、低級アルコール、低級エーテル等を挙げることができるが、特に水を用いるのが好ましい。また、それらの混合物を使用することもできる。

凝固浴に用いるアミド系溶剤は、ドープに用いるアミド系溶剤と異なってもよく、同一であってもよいが、両者が同一であるほうが、回収再使用または処分のための手間が省けて有利である。

凝固浴中には、得られる多孔膜の孔径を調整する目的で金属塩を凝固浴全体に対して1～10重量%の量で添加することもできる。かかる金属塩の具体例としては、塩化カルシウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、塩化マグネシウム等が挙げられる。

凝固浴中のアミド系溶剤の濃度は、凝固浴全体に対して30～80重量%であるのが好ましく、より好ましくは50～70重量%である。凝固浴の温度は0～98℃であるのが好ましく、より好ましくは20～90℃である。

凝固浴中のアミド系溶剤の濃度が30重量%未満であり、凝固浴の温度が0℃未満である場合には、得られるポリアミド多孔膜の表面にある孔の数が減るとともに、その孔径が小さくなり、通気性の低いポリアミド多孔膜となる傾向が生じる。また、濃度が80重量%を超え、温度が98℃を超える場合には、ポリマーが粒状化してポリアミド多孔膜にならない場合がある。また、温度と濃度とのいずれか一方が上記範囲を超えている場合には、両者が上記範囲を超えている場合ほどではないにしても用途によっては欠点となることがある。

凝固された多孔膜であるキャスト物は、所望により、次いで水洗され、乾燥される。

水洗は、多孔膜の凝固と結晶化の進行を止め、多孔膜に付随する固体状成分および液状成分を多孔膜から除去するための処理である。水洗が不十分であると、微小な固体状成分が多孔膜に付着したまま残り、熱延伸時にスカムとなることがある。また、液状成分が残ると、コスト的に不利になるとともに、熱延伸時に不快臭が生じたり、分解したり、残留するアミド系溶剤や凝固液による可塑化効果によって孔が塞がったりする問題が生じやすくなる。しかしながら、多孔膜の凝固と結晶化の進行を止めるには、それほど完全な水洗を行う必要がないことが多い。

乾燥は、任意の程度に行えばよく、通常は水切りと呼ばれる程度のニップロール処理による乾燥から熱風乾燥機等による本格的乾燥までを含む。ただし、次に行う熱延伸における条件設定を容易にし、安定した結果を得るためには所定範囲の乾燥度に維持することが望ましく、そのため乾燥の程度は絶乾状態の多孔膜100重量部に対して水分量が100重量部以下であるのが好ましく、より好ましくは30重量部以下、特に好ましくは5重量部以下である。

次いで、所望により、上記により得られたポリアミド多孔膜を延伸浴中で延伸する。

先ず、ポリアミド多孔膜を、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの非溶剤を含むアミド系溶剤からなる延伸浴中に浸漬して可塑化させ、その状態で延伸を行う。

延伸浴に有用なアミド系溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、これらのうちではN-メチル-2-ピロリドンが好ましい。

また、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの非溶剤としては、低級アルコール、低級エーテル等を挙げることができるが、特に水を用いるのが好ましい。また、それらの混合物を使用することもできる。

延伸浴中のアミド系溶剤の濃度は、延伸浴全体に対して5～70重量％であるのが好ましく、より好ましくは30～65重量％である。延伸浴の温度は0～98℃であるのが好ましく、より好ましくは30～90℃である。

延伸浴中のアミド系溶剤の濃度が5重量％未満であり、延伸浴の温度が0℃未満である場合には、ポリアミド多孔膜の可塑化が不十分であり、延伸倍率が上がらず、期待するヤング率が得られないことがある。また、濃度が70重量％を超え、温度が98℃を超える場合には、ポリアミド多孔膜の溶解が進行し、延伸によってヤング率を向上させることが不可能であるとともに、多孔構造が崩れて緻密化が進行してしまい、ポリアミド多孔膜を得ることができなくなることがある。

延伸浴に用いるアミド系溶剤は、ドープに用いるアミド系溶剤および／または凝固浴に用いるアミド系溶剤と異なってもよく、

同一であってもよいが、それらが同一であるほうが、回収再使用または処分のための手間が省けて有利である。

また、延伸浴に用いるポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの非溶剤も、凝固浴中に用いる同ポリマーの非溶剤と異なっているとしてもよく、同一であってもよいが、両者が同一であるほうが、回収再使用または処分のための手間が省けて有利である。

延伸方法については、一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸等のいずれの方法であってもよい。また、延伸に際しては、延伸方向に対して両サイドを把持し、拘束しているほうが、透気率の低下抑制という点で好ましい。

延伸倍率は、一軸方向に 1.3 ～ 5 倍、または直交する二軸方向に 1.3 ～ 10 倍であるのが多孔度、通気性、ヤング率のバランスを適切なものとするために好ましい。ここで、1.3 ～ 10 倍の延伸倍率は、二軸延伸の場合は両方向の延伸倍率の積（面積倍率）として求めることができる。

なお、この延伸処理は、凝固浴から連続して行ってもよい。

延伸後、ポリアミド多孔膜は、水中に導入されて洗浄され、次いで乾燥されるのがよい。

あるいは、所望により、凝固処理後、得られたポリアミド多孔膜を、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの非溶剤を含むアミド系溶剤からなる浴中で浸漬処理して、結晶化を促進してもよい。

浸漬処理浴に有用なアミド系溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、これらのうちではN-メチル-2-ピロリドンが好ましい。

また、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの非溶剤

としては、低級アルコール、低級エーテル等を挙げることができるが、特に水を用いるのが好ましい。また、それらの混合物を使用することもできる。

浸漬処理浴中のアミド系溶剤の濃度は、浸漬処理浴全体に対して50～80重量%であるのが好ましく、より好ましくは60～70重量%である。浸漬処理浴の温度は50～98℃であるのが好ましく、より好ましくは60～90℃である。

浸漬処理浴中のアミド系溶剤の濃度が80重量%を超えるとポリアミド多孔膜の溶解が起こり、多孔構造が破壊されることがあり、50重量%未満では結晶化が十分に進行しないことがある。また、浸漬処理浴の温度が50℃未満であるとポリアミド多孔膜の結晶化が進行しないか、あるいは進行しにくくなることがあり、98℃を超えるとポリアミド多孔膜の溶解が起こり、多孔構造が破壊されることがある。

浸漬処理浴に用いるアミド系溶剤は、ドープに用いるアミド系溶剤および／または凝固浴に用いるアミド系溶剤と異なってもよく、同一であってもよいが、それらが同一であるほうが、回収再利用または処分のための手間が省けて有利である。

また、浸漬処理浴に用いるポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの非溶剤も、凝固浴中に用いる同ポリマーの非溶剤と異なってもよく、同一であってもよいが、両者が同一であるほうが、回収再利用または処分のための手間が省けて有利である。

なお、この浸漬処理は、凝固浴から連続して行ってもよい。

浸漬処理後、ポリアミド多孔膜は水中に導入されて洗浄され、次いで乾燥されるのがよい。この水洗および乾燥は、凝固処理後の水洗および乾燥に関して前述した方法と同様に行うのが好ましい。

また、この浸漬処理後に得られるポリアミド多孔膜においては、

20℃のジメチルホルムアミド（DMF）に対する不溶部分が10%以上であるのが好ましい。

この浸漬処理後において、このポリアミド多孔膜に熱処理を施すことも可能である。熱処理は、290～380℃の温度で実施されるのが好ましく、より好ましくは330～360℃の温度である。熱処理は、結晶化の目的のために行なうものであり、290℃未満であると効果が十分でないことがあり、380℃を超えるとポリマーの分解が起こることがある。

この熱処理では、得られる多孔膜の多孔度が減少したりまたは孔が閉塞したりして通気性が悪化することがあるが、本発明による多孔膜ではその影響が全くないか、あるいはその影響を最小限に抑えることができる。

さらに、所望により、前述した凝固処理後に、得られたポリアミド多孔膜を水洗し、乾燥し、次いで熱延伸処理に付してもよい。

凝固処理して得られたポリアミド多孔膜を、前述した方法により水洗し、乾燥し、次いでこのポリアミド多孔膜に熱延伸を施す。延伸温度は、270～340℃であるのが適当であり、より好ましくは290～320℃である。延伸温度が270℃より低い場合には多孔膜は低倍率で破断してしまい、340℃より高温であると多孔構造がつぶれて孔が塞がり、緻密化してしまうことがある。加熱は、接触方式、非接触方式のいずれで行ってもよいが、できるかぎり均一に行うことが望ましい。

延伸方法については、一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸等のいずれの方法であってもよい。また、延伸に際しては、延伸方向に対して両サイドを把持し、拘束しているほうが、透気率の低下抑制という点で好ましい。

延伸倍率は、一軸延伸の場合には1.3～5倍であるのが、また

二軸延伸の場合には 1.3 ～ 10 倍であるのが、多孔度、通気性、ヤング率のバランスを適切なものとするために好ましい。ここで、二軸延伸の場合の 1.3 ～ 10 倍の延伸倍率は、両方向の延伸倍率の積（面積倍率）として求めることができる。

あるいは、所望により、前述したようにして浸漬処理した後に、得られたポリアミド多孔膜を水洗し、乾燥し、次いで熱延伸処理に付してもよい。水洗の温度は、特に限定されるものではないが、温水を用いるほうが一般的には洗浄効果が大きくなる。

また、この場合、浸漬処理の時間は、浸漬処理浴の温度が 50℃ 以上である時間が 3 ～ 20 分の間であるのが適当な結晶化度を得てその後の延伸条件を安定させる上で好ましい。この浸漬処理時間は、より好ましくは 5 ～ 15 分である。

次いで、このポリアミド多孔膜に熱延伸を施す。延伸温度は、270 ～ 380℃ であるのが適当であり、より好ましくは 290 ～ 320℃ である。延伸温度が 270℃ より低い場合には多孔膜は低倍率で破断してしまい、380℃ より高温であると多孔構造がつぶれて孔が塞がり、緻密化してしまうことがある。加熱は、接触方式、非接触方式のいずれで行ってもよいが、できるかぎり均一に行うことが望ましい。

延伸方法については、一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸等のいずれの方法であってもよい。また、延伸に際しては、延伸方向に対して両サイドを把持し、拘束しているほうが、透気率の低下抑制という点で好ましい。

延伸倍率は、一軸延伸の場合には 1.3 ～ 5 倍であるのが、また二軸延伸の場合には 1.3 ～ 10 倍であるのが、多孔度、通気性、ヤング率のバランスを適切なものとするために好ましい。ここで、二軸延伸の場合の 1.3 ～ 10 倍の延伸倍率は、両方向の延伸倍率

の積（面積倍率）として求めることができる。

本発明によれば、さらに、無機ウイスキーを含有し、10～80%の多孔度と少なくとも一方向について200～5000Kmの比ヤング率とを有するポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜が提供される。

この多孔膜においては、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーと無機ウイスキーとの重量比が50：50～99：1であるのが好ましく、また無機ウイスキーは、その長軸寸法Lが0.1～100 μ m、短軸寸法Dが0.01～10 μ mであり、L/Dが1.5以上であるのが好ましい。

このポリアミド多孔膜は、アミド系溶剤にポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを溶解し、無機ウイスキーを分散させたドープをキャストし、このポリマーの非溶剤を含有するアミド系溶剤からなる凝固浴中で凝固させることを含む方法により製造することができる。

この製造方法は、無機ウイスキーを含まないポリアミド多孔膜の製造に関して前述した場合と全く同様の材料を用いて、全く同様の条件下に実施することができる。

ここで用いられる無機ウイスキーは、異方性をもつ微細線状結晶のものであるのがよく、例えば、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、炭化けい素、窒化けい素等の無機ウイスキーを挙げることができる。無機ウイスキーの長軸寸法Lは好ましくは0.1～100 μ m、さらに好ましくは1～20 μ mであり、また短軸寸法Dは好ましくは0.01～10 μ m、さらに好ましくは0.05～2 μ mであり、特に薄膜用途では長軸寸法Lは0.1～3 μ mであり、短軸寸法Dは0.01～0.5 μ mであるのが好ましい。また、L/Dは好ましくは1.5以上、さらに好ましくは2.0～1000

、特に好ましくは5.0～200である。なお、長軸寸法とは長軸の長さのことであり、短軸寸法とは短軸の断面の円相当直径のことである。

無機ウイスキーのドープへの混合方法としては、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶剤で溶解した溶液に無機ウイスキーを混合する方法であっても、アミド系溶剤に無機ウイスキーを分散させた後これにポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを溶解する方法であってもよい。無機ウイスキーの分散は、単純な攪拌槽で実施してもよいが、ボールミルや、ビーズメディアを用いる混練機またはホモミキサー等を用いて行うのが好ましい。

ドープ中におけるポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー対無機ウイスキーの重量比は、50：50～99：1であり、好ましくは60：40～95：5、より好ましくは70：30～90：10である。50：50より無機ウイスキーの比率が大きくなると膜の表面性が不良となることがあり、99：1より無機ウイスキーの比率が小さいと十分な効果が得られないことがある。

このようにして得られるポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜においては、少なくとも一方向について200～5000 Kmの比ヤング率と10～80%の多孔度とを有し、かつ無機ウイスキーを含有することによって、耐熱性に優れるとともに、高いヤング率を実現することができ、各種の用途に好適に使用することができる。

本発明によれば、さらに、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの多孔層と加熱溶融可能な熱可塑性ポリマーの多孔層との少なくとも2層を含む多孔膜（以下複合多孔膜ともいう）が提供される。

本発明に係るこの複合多孔膜に用いられる熱可塑性ポリマーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル樹脂、2, 6-ナイロンに代表される脂肪族ポリアミド樹脂が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、高められた温度、例えば、電池が異常発熱して生じる高い温度で、溶融または変形して孔を閉塞する、いわゆるシャットダウン性を有するのが好ましく、そのためには熱変形温度（熱収縮による閉孔開始温度）が60～150℃であるのが特に好ましい。

これらのうちでも、熱可塑性ポリマーとしては、ポリオレフィンが好ましく、さらには重量平均分子量が40万以上、より好ましくは80万以上である超高分子量ポリオレフィンが好ましい。超高分子量ポリオレフィンとしては、具体的に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等のポリマーが挙げられ、それらのうちでは特に高密度の超高分子量ポリエチレンが好ましい。

ポリオレフィンからなる多孔膜の製造方法としては、ポリオレフィン溶液をダイ押し出しし、これを冷却して得られるゲル状組成物を延伸により多孔質化させる方法が簡便であり、例えば、特公平2-232242号公報、特公平5-56251号公報、特公平3-643344号公報に提案されている。

かかる熱可塑性ポリマーの多孔層は、厚さが5～50 μm であるのが好ましく、さらに好ましくは7～30 μm 、特に好ましくは10～20 μm である。また、多孔度は30～70%であるのが好ましく、さらに好ましくは40～65%、特に好ましくは50～60%である。

一方、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの多孔層は、厚さが5～100 μm であるのが好ましく、さらに好ましくは

7 ~ 50 μ m、特に好ましくは1.0 ~ 3.0 μ mであり、また多孔度は30 ~ 80 %であるのが好ましく、さらに好ましくは40 ~ 70 %、特に好ましくは50 ~ 65 %である。

かかる複合膜は、上記した如き熱可塑性ポリマーからなる多孔膜を形成し、これを支持体として用い、その片面または両面上に、ポリアミド多孔膜の製造および無機ウイスキー含有ポリアミド多孔膜の製造に関して詳しく前述したようにして、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーのドープをキャストし、凝固させることを含む方法によって製造することができる。その際に用いる材料や工程条件等は、もちろん、前述したものと全く同様であってよい。

かくして得られる複合多孔膜は、全体の厚さが1.0 ~ 1.50 μ mであるのが好ましく、さらに好ましくは1.4 ~ 8.0 μ m、特に好ましくは2.0 ~ 5.0 μ mである。また、全体としての多孔度は、30 ~ 70 %であるのが好ましく、さらに好ましくは40 ~ 65 %、特に好ましくは50 ~ 60 %である。

本発明の複合多孔膜においては、加熱溶融可能な熱可塑性ポリマーとしてポリビニリデンフルオライド系ポリマーを用いることもできる。本発明に有用なポリビニリデンフルオライド系ポリマーとしては、例えば、米国特許第5,296,318号明細書（ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体）、米国特許第5,571,634号明細書（ビニリデンフルオライドとクロロトリフルオロエチレンとの共重合体）、特開平9-289,038号（ビニリデンフルオライドとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体）等を挙げることができる。

具体的には、ポリビニリデンフルオライドもしくはそれを主成分とする共重合体を挙げることができ、かかる共重合体に好適に用いられる共重合成分としてはヘキサフルオロプロピレン、パーフルオ

ロメチルビニルエーテルなどのパーフルオロ低級アルキルビニルエーテル、クロトリフルオロエチレン、弗化ビニル、テトラフルオロエチレンが挙げられ、これらの共重合成分とビニリデンフルオライドとの2元もしくは3元共重合体が本発明のポリマー材料としては好適である。

ポリビニリデンフルオライド系ポリマー多孔層を有する複合多孔膜の製造方法については、特に限定はないが、例えば、前述したようにして予めポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーからなる多孔膜を形成しておき、その片面または両面上にポリビニリデンフルオライド系ポリマーの溶液からなるドーブ（以下フッ素系ドーブという）を流延し、次いで凝固させる方法が挙げられる。

フッ素系ドーブの溶媒としては、例えば、水溶性の非プロトン性極性溶剤であるジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド等のアミド系溶媒を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

また、開孔剤として、水溶性の相分離剤をフッ素系ドーブに添加してもよい。かかる水溶性の相分離剤としては、具体的には、分子量が200～1000のポリエチレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、分子量200～1000のポリエチレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、プロピレングリコール、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、ter-アミルアルコール、ジアセトンアルコール、ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、トリエチ

ルホスフェート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの相分離剤は、単独で用いてられもよく、あるいは2種以上を混合して用いられてもよい。

フッ素系ドープ中のポリマー濃度は、3～30重量%であるのが好ましい。3重量%未満であると膜の機械的特性が不十分となり、30重量%を超えると多孔度の高い膜を得ることが困難となることがある。また、水溶性溶剤と相分離剤との混合割合は、溶剤／相分離剤＝10／0～5／5（重量比）の範囲であるのが好ましい。相分離剤の割合が5／5よりも大きくなると、ドープのゲル化が顕著となり、成膜が困難となるとともに、得られた多孔膜の機械的特性が不十分となることがある。

得られたフッ素系ドープは、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの多孔膜上にキャストされ、次いで凝固浴に移され、凝固される。

凝固浴としては、ポリビニリデンフルオライド系ポリマーに対して良溶媒であり、水溶性の非プロトン性極性溶剤であるジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド等のアミド系溶剤と、この溶剤に相溶し、ポリビニリデンフルオライド系ポリマーに対して非溶剤である低級アルコール、低級エーテル、水等を混合したものを使用することができるが、この非溶剤としてはなканずく水を使用するのが好ましい。

相分離剤をドープに添加した場合は、凝固浴中のアミド系溶剤をドープ中のアミド系溶剤／相分離剤の比と同一にして使用することが好ましい。

凝固浴は、アミド系溶剤もしくはアミド系溶剤／相分離剤の混合

溶媒の濃度が全体の 5 ～ 70 重量%の範囲であるのが好ましい。アミド系溶剤もしくはアミド系溶剤／相分離剤の混合溶媒の濃度が 5 重量%未満であると凝固面に緻密な表面層（スキン層）が形成され、電池のセパレーターとして使用された場合、電解液の含浸が困難となり、70 重量%より高くなると凝固時間が長くなり、生産性の面で好ましくなくなることがある。また、凝固浴の温度は、10 ～ 60℃の範囲であるのが好ましい。

このようにして得られた凝固膜は、次いで水洗され、乾燥されるのがよい。

上記した如き方法により得られる本発明の多孔膜は、焼却炉の排煙時のろ過膜であり、耐熱性、高いヤング率が要求されるバグフィルター、コピー機の転写ドラムに残ったインクの清掃に使用される洗浄液を含浸保持する巻物膜であり、耐熱性、強度が要求される OA クリーナー等の用途に適するが、それ以外にも、これらの多孔膜は、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性に優れるとともに高いヤング率と十分な多孔性とが要求される電池用セパレーターとして特に有用である。

したがって、本発明は、また、それらの多孔膜からなる電池用セパレーターを提供する。

本発明の電池用セパレーターは、特に、優れた表面均一性と機械的強度とを有する。さらには、優れた電解液保持能力と耐熱性を備えており、特に容量の高密度化された電池等に好適に使用することができ、また優れた耐熱性、保液性、力学特性を有し、また厚さの均一性にも優れるので、電池用セパレーターとして優れている。

本発明の電池用セパレーターを用いて、例えば後記の実施例に記載する方法、あるいは特開平 10-64503 号公報に記載された方法などの従来公知の方法に従って、本発明のリチウムイオン電池と

することができる。

以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの例により何らの限定もされるものではない。

なお、この明細書で記述する諸特性は、下記の方法により求めたものである。

〔通気性〕

「J I S L 1 0 9 6 - 1 9 9 0 6 . 2 7 通気性」の方法に準じて、単位時間当たりの空気の透過量 (m l / 秒) を求めた。

〔通気性保持率〕

空气中 3 5 0 °C で 1 0 分間の熱処理前後の通気性を測定し、処理前の通気性の値が T_0 (m l / 秒) であり、処理後の値が T (m l / 秒) であったときに、通気性の保持率を次式で定義する。

$$\text{通気性保持率} = (T / T_0) \times 100 (\%)$$

〔多孔度〕

乾燥後の多孔膜を A (mm) \times B (mm) の大きさにカットし、厚み C (mm)、重量 D (g) を測定する (A 、 B 、 C 、 D は適宜選択する)。以上より見かけ密度 E を以下の式により求める。

$$\text{見かけ密度 } E = D / (A \times B \times C) \times 1000 \text{ (g / cm}^3\text{)}$$

続いて使用したポリマーの真密度 F を求め、以下の式から多孔度を算出する。

$$\text{多孔度} = [(F - E) / E] \times 100 (\%)$$

〔比ヤング率〕

引張試験により測定した多孔膜のヤング率 (kg / mm^2) を、測定した多孔膜の見かけ密度で除した値で示す。

〔断面孔積層係数〕

多孔膜の断面の SEM 写真を撮り、膜の厚さ t に対して長手方向に 5 倍の幅の領域について孔の観察を行い、断面に存在する孔の厚

さ方向のサイズのうち最大の長さを d とする。例えば、フィルム断面に真円形の孔が多数存在するときはその最大直径が d になる。

この多孔膜の多孔度を p とするとき、断面孔積層係数を次式で定義する。

$$\text{断面孔積層係数} = (t \cdot p) / d$$

実施例 1

ポリメタフェニレンイソフタルアミド（相対粘度＝1.8）と N -メチル-2-ピロリドン（NMP）とをそれぞれ 10 : 90 の重量比で混合して溶液としたドープを、ポリプロピレンフィルム上に厚さ $200 \mu\text{m}$ となるように流延させた。これを NMP 55 重量%と水 45 重量%とからなる 30°C の凝固浴に 10 分間浸漬した。次いで、この凝固物を水洗し、 130°C の熱風乾燥機により 30 分間乾燥して多孔膜を得た。

得られたポリアミド多孔膜の多孔度は 70%、通気性は $1.0 \text{ ml} / \text{秒}$ であり、断面孔積層係数は 39.2 であった。

実施例 2

ポリメタフェニレンイソフタルアミド（相対粘度＝1.8）、塩化カルシウムおよび NMP をそれぞれ 9.5 : 4.5 : 86.0 の重量比で混合して溶液としたドープを、実施例 1 と全く同様の方法で流延させた。これを NMP 60 重量%と水 40 重量%とからなる 30°C の凝固浴に 10 分間浸漬した。次いで、この凝固物を水洗し、 130°C の熱風乾燥機により 30 分間乾燥して多孔膜を得た。

得られたポリアミド多孔膜の多孔度は 72%、通気性は $1.3 \text{ ml} / \text{秒}$ であり、断面孔積層係数は 42.5 であった。

実施例 3

実施例 1 と同じ操作を繰り返し、凝固を行った後、続いてこの凝固物を NMP 60 重量%と水 40 重量%からなる 70°C の溶液に 1

0 分間浸漬し、水洗し、乾燥し、多孔膜を得た。この多孔膜の D M F 不溶部分は 6 0 % であった。

このポリアミド多孔膜の多孔度は 7 3 % であり、通気性は 1 . 0 m l / 秒であり、断面孔積層係数は 3 7 . 8 であった。

また、この多孔膜の空气中 3 5 0 ° C で 1 0 分間の熱処理後の多孔度は 7 1 % であり、また通気性は 0 . 8 m l / 秒であり、したがって通気性保持率は 8 0 % であった。

このポリアミド多孔膜をセパレーターに使用し、コバルト酸リチウム系の正極材、炭素質負極材と電解液として 1 M の L i B F₄ / P C / D E C (1 / 1 重量比) を組み合わせて、直径 1 6 m m のボタン型電池を作成した。この電池を 1 . 0 m A の定電流で 2 . 5 ~ 4 . 2 V の間において 1 0 サイクル試験を実施したところ、充放電が良好に再現された。

実施例 4

凝固浴の温度を 8 0 ° C としたことを除き、実施例 1 と全く同様の方法で多孔膜を得た。この多孔膜の D M F 不溶部分は 9 0 % であった。

このポリアミド多孔膜の多孔度は 6 9 % であり、通気性は 1 . 1 m l / 秒であり、断面孔積層係数は 4 2 . 8 であった。

また、この多孔膜の空气中 3 5 0 ° C で 1 0 分間の熱処理後の多孔度は 6 8 % であり、また通気性は 1 . 0 m l / 秒であり、したがって通気性保持率は 9 1 % であった。

このポリアミド多孔膜をセパレーターに使用し、コバルト酸リチウム系の正極材、炭素質負極材と電解液として 1 M の L i B F₄ / P C / D E C (1 / 1 重量比) を組み合わせて、直径 1 6 m m のボタン型電池を作成した。この電池を 1 . 0 m A の定電流で 2 . 5 ~ 4 . 2 V の間において 1 0 サイクル試験を実施したところ、充放電が

良好に再現された。

実施例 5

実施例 4 と同じ操作を繰り返し、多孔膜を得た。この多孔膜を空气中 340℃ で 5 分間熱処理した後の多孔度は 68%、通気性は 1.1 ml/秒であった。したがって、この場合の通気性保持率は 98% であった。

このポリアミド多孔膜をセパレーターに使用し、コバルト酸リチウム系の正極材、炭素質負極材と電解液として 1 M の LiBF₄ / PC/DEC (1/1 重量比) を組み合わせて、直径 16 mm のボタン型電池を作成した。この電池を 1.0 mA の定電流で 2.5 ~ 4.2 V の間において 10 サイクル試験を実施したところ、充放電が良好に再現された。

実施例 6

実施例 1 と同じ操作を繰り返し、ドープを調製し、流延させた。これを NMP 60 重量% と水 40 重量% とからなる 30℃ の凝固浴に 10 分間浸漬した。続いて、この凝固物を NMP 50 重量% と水 50 重量% とからなる 50℃ の延伸浴に 5 分間浸漬後、浴内において横方向拘束型一軸延伸機を用いて 3 倍に延伸した。次いで、この延伸膜を水洗し、130℃ の熱風乾燥機により 30 分間乾燥して多孔膜を得た。

このポリアミド多孔膜の多孔度は 68% であり、通気性は 2.0 ml/秒であり、比ヤング率は延伸方向に 330 Km であり、それと直交する方向に 170 Km であり、断面孔積層係数は 50.3 であった。

このポリアミド多孔膜をセパレーターに使用し、コバルト酸リチウム系の正極材、炭素質負極材と電解液として 1 M の LiBF₄ / PC/DEC (1/1 重量比) を組み合わせて、直径 16 mm のボタ

ン型電池を作成した。この電池を1.0 mAの定電流で2.5～4.2 Vの間において10サイクル試験を実施したところ、充放電が良好に再現された。

実施例 7

実施例 6 と同じ操作を繰り返し、延伸を行った後、その延伸方向に対して直角の方向にさらに3倍に延伸した。次いで、これを水洗した後、金枠に4辺を固定し、130℃の熱風乾燥機により30分間乾燥して多孔膜を得た。

このポリアミド多孔膜の多孔度は65%であり、通気性は5.0 ml/秒であり、比ヤング率は第1の延伸方向に320 Kmであり、第2の延伸方向に330 Kmであり、断面孔積層係数は5.2であった。

このポリアミド多孔膜をセパレーターに使用し、コバルト酸リチウム系の正極材、炭素質負極材と電解液として1 MのLiBF₄/PC/D EC (1/1重量比)を組み合わせて、直径16 mmのボタン型電池を作成した。この電池を1.0 mAの定電流で2.5～4.2 Vの間において10サイクル試験を実施したところ、充放電が良好に再現された。

比較例 1

ポリメタフェニレンイソフタルアミド (相対粘度=1.8)、塩化カルシウムおよびNMPをそれぞれ15:0.3:85の重量比で混合して溶液としたドープを、実施例 1 と全く同様の方法で流延させた。これを50℃の水からなる凝固浴に浸漬後直ちに1.2倍に延伸し、5分間浸漬した。次いで、この凝固物を水洗し、130℃の熱風乾燥機により30分間乾燥して多孔膜を得た。

得られたポリアミド多孔膜の多孔度は85%、通気性は0.06 ml/秒であり、断面孔積層係数は1.3であった。

実施例 8

実施例 1 で得られた多孔膜を、空气中で、320℃に加熱した5mm径の棒状ヒータに接触させながら2倍に延伸して配向多孔膜を得た。

この配向ポリアミド多孔膜の多孔度は75%であり、通気性は2.5ml/秒であり、比ヤング率は延伸方向に350Kmであり、それと直交する方向に170Kmであり、断面孔積層係数は23.2であった。

また、この多孔膜の空气中350℃で10分間の熱処理後の多孔度は71%であり、通気性は2ml/秒であり、比ヤング率は延伸方向に360Kmであり、それと直交する方向に180Kmであり、断面孔積層係数は21.9であった。したがって、通気性保持率は80%であった。

このポリアミド多孔膜をセパレーターに使用し、コバルト酸リチウム系の正極材、炭素質負極材と電解液として1MのLiBF₄/PC/D EC (1/1重量比)を組み合わせて、直径16mmのボタン型電池を作成した。この電池を1.0mAの定電流で2.5~4.2Vの間において10サイクル試験を実施したところ、充放電が良好に再現された。

実施例 9

実施例 3 で得られた多孔膜を、空气中で、360℃に加熱した5mm径の棒状ヒータに接触させながら2倍に延伸して、配向多孔膜を得た。

この配向ポリアミド多孔膜の多孔度は75%であり、通気性は2.9ml/秒であり、比ヤング率は延伸方向に340Kmであり、それと直交する方向に180Kmであり、断面孔積層係数は20.3であった。

また、この多孔膜の空气中 350℃ で 10 分間の熱処理後の多孔度は 61% であり、通気性は 2.5 ml/秒 であり、比ヤング率は延伸方向に 350 Km であり、それと直交する方向に 190 Km であり、断面孔積層係数は 19.5 であった。したがって、通気性保持率は 86% であった。

このポリアミド多孔膜をセパレーターに使用し、コバルト酸リチウム系の正極材、炭素質負極材と電解液として 1 M の LiBF₄ / PC/DEC (1/1 重量比) を組み合わせて、直径 16 mm のボタン型電池を作成した。この電池を 1.0 mA の定電流で 2.5 ~ 4.2 V の間において 10 サイクル試験を実施したところ、充放電が良好に再現された。

実施例 10

実施例 4 で得られた多孔膜を、空气中で、360℃ に加熱した 5 mm 径の棒状ヒータに接触させながら 2.5 倍に延伸し、さらにこの延伸方向に対して直角の方向に 2.5 倍に延伸し、二軸配向多孔膜を得た。

この配向ポリアミド多孔膜の多孔度は 78% であり、通気性は 12.5 ml/秒 であり、比ヤング率は第 1 の延伸方向に 330 Km であり、第 2 の延伸方向に 350 Km であり、断面孔積層係数は 4.5 であった。

また、この多孔膜の空气中 350℃ で 10 分間の熱処理後の多孔度は 76% であり、通気性は 10.0 ml/秒 であり、比ヤング率は第 1 の延伸方向に 340 Km であり、第 2 の延伸方向に 360 Km であり、断面孔積層係数は 4.1 であった。したがって、通気性保持率は 80% であった。

このポリアミド多孔膜をセパレーターに使用し、コバルト酸リチウム系の正極材、炭素質負極材と電解液として 1 M の LiBF₄ / P

C/D E C (1/1 重量比) を組み合わせて、直径 16 mm のボタン型電池を作成した。この電池を 1.0 mA の定電流で 2.5 ~ 4.2 V の間において 10 サイクル試験を実施したところ、充放電が良好に再現された。

実施例 11

ポリメタフェニレンイソフタルアミド (帝人製コーネックス (商品名)) (相対粘度 IV (H₂SO₄ 中) = 1.8) 10 重量% を含む NMP 溶液からなるドープを調製した。次いで、このドープを、ポリプロピレンフィルム上にコーターを用い、キャストイングブレードとフィルムとのクリアランスを 30 μ m にして、キャストし、次いで 80 °C の水/NMP (45/55 重量比) の凝固浴により 5 分間凝固させた。この凝固物を、80 °C の水で洗浄した後、130 °C の熱風乾燥機で定長下に乾燥し、多孔性フィルムを得た。次に、この多孔性フィルムを、360 °C の延伸用熱板に接触させ、縦方向に 3 倍に延伸して、配向多孔膜を得た。

この配向ポリアミド多孔膜は、厚さが 2.5 μ m であり、多孔度が 63 % であり、通気性が 5 ml/秒であり、比ヤング率は延伸方向に 340 Km であり、それと直交する方向に 180 Km であり、断面孔積層係数は 4.0 であった。

また、この多孔膜の空气中 350 °C で 10 分間の熱処理後の多孔度は 61 % あり、通気性は 4 ml/秒であり、比ヤング率は延伸方向に 500 Km であり、それと直交する方向に 100 Km であり、断面孔積層係数は 3.2 であった。したがって、通気性保持率は 80 % であった。

このポリアミド多孔膜をセパレーターに使用し、コバルト酸リチウム系の正極材、炭素質負極材と電解液として 1 M の LiBF₄ P C/D E C (1/1 重量比) を組み合わせて、直径 16 mm のボタ

ン型電池を作成した。この電池を1.0 mAの定電流で2.5～4.2 Vの間において10サイクル試験を実施したところ、充放電が良好に再現された。

実施例 1 2

流延に際してポリメタフェニレンイソフタルアミドとN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを混合した溶液に、大塚化学製チタン酸カリウムウイスキー(長軸寸法10 μm ×短軸寸法0.5 μm 、密度3.3 g/cm³)を分散させ、無機ウイスキー/ポリメタフェニレンイソフタルアミド/NMP=1/10/100重量比のドープを調製し、このドープをポリプロピレンフィルム上に厚さ100 μm なるように流延させたことを除き、実施例1と全く同様の方法でウイスキー含有ポリアミド多孔膜を得た。

このポリアミド多孔膜は、厚さが30 μm であり、多孔度が62%であり、通気性が0.8 ml/秒であり、比ヤング率は流延方向に600 Kmであり、それと直交する方向に550 Kmであった。

このポリアミド多孔膜をセパレーターに使用し、コバルト酸リチウム系の正極材、炭素質負極材と電解液として1 MのLiBF₄PC/DEC(1/1重量比)を組み合わせ、直径16 mmのボタン型電池を作成した。この電池を1.0 mAの定電流で2.5～4.2 Vの間において10サイクル試験を実施したところ、充放電が良好に再現された。

実施例 1 3

無機ウイスキーとして四国化成製ホウ酸アルミニウムウイスキー(長軸寸法20 μm ×短軸寸法0.5 μm 、密度3.0 g/cm³)を用い、また無機ウイスキー/ポリメタフェニレンイソフタルアミド/NMPの比が1/20/100のドープを用い、またこのドープの流延時の厚さが70 μm であったことを除き、実施例1と全

く同様の方法でウイスキー含有ポリアミド多孔膜を得た。

このポリアミド多孔膜は、厚さが $20\ \mu\text{m}$ であり、多孔度が 65% であり、通気性が $0.4\ \text{ml}/\text{秒}$ であり、比ヤング率は流延方向に $500\ \text{Km}$ 、それと直交する方向に $450\ \text{Km}$ であり、断面孔積層係数は 16.3 であった。

このポリアミド多孔膜をセパレーターに使用し、コバルト酸リチウム系の正極材、炭素質負極材と電解液として 1M の $\text{LiBF}_4/\text{PC}/\text{DEC}$ (1/1 重量比) を組み合わせて、直径 $16\ \text{mm}$ のボタン型電池を作成した。この電池を $1.0\ \text{mA}$ の定電流で $2.5 \sim 4.2\ \text{V}$ の間において 10 サイクル試験を実施したところ、充放電が良好に再現された。

実施例 14

流延時の厚さが $200\ \mu\text{m}$ であったことを除き、実施例 11 と全く同様の方法でウイスキー含有ポリアミド多孔膜を得た。次いで、これを 350°C の熱板接触により延伸速度 $20\ \text{mm}/\text{分}$ で一軸方向に 3 倍に延伸した。

このウイスキー含有ポリアミド多孔膜は、厚さが $22\ \mu\text{m}$ であり、多孔度が 65% であり、通気性が $2.0\ \text{ml}/\text{秒}$ であり、比ヤング率は延伸方向に $2500\ \text{Km}$ であり、それと直交する方向に $450\ \text{Km}$ であった。

このポリアミド多孔膜をセパレーターに使用し、コバルト酸リチウム系の正極材、炭素質負極材と電解液として 1M の $\text{LiBF}_4/\text{PC}/\text{DEC}$ (1/1 重量比) を組み合わせて、直径 $16\ \text{mm}$ のボタン型電池を作成した。この電池を $1.0\ \text{mA}$ の定電流で $2.5 \sim 4.2\ \text{V}$ の間において 10 サイクル試験を実施したところ、充放電が良好に再現された。

実施例 15

流延時の厚さが $150\ \mu\text{m}$ であったことを除き、実施例 12 と全く同様の方法でウイスキー含有ポリアミド多孔膜を得た。これを 290°C の熱板接触により延伸速度 $20\ \text{mm}/\text{分}$ で一軸方向に 3 倍に延伸した。

このポリアミド多孔膜は、厚さが $16\ \mu\text{m}$ であり、多孔度が 59% であり、通気性が $0.8\ \text{ml}/\text{秒}$ であり、比ヤング率は延伸方向に $1800\ \text{K m}$ 、それと直交する方向に $400\ \text{K m}$ であり、断面孔積層係数は 9.2 であった。

このポリアミド多孔膜をセパレーターに使用し、コバルト酸リチウム系の正極材、炭素質負極材と電解液として $1\ \text{M}$ の $\text{LiBF}_4/\text{PC}/\text{DEC}$ (1/1 重量比) を組み合わせて、直径 $16\ \text{mm}$ のボタン型電池を作成した。この電池を $1.0\ \text{mA}$ の定電流で $2.5 \sim 4.2\ \text{V}$ の間において 10 サイクル試験を実施したところ、充放電が良好に再現された。

実施例 16

ポリメタフェニレンイソフタルアミド (相対粘度 = 1.8) と N-メチル-2-ピロリドン (NMP) をそれぞれ 10 : 90 の重量比で混合して溶液としたドープを、厚さ $20\ \mu\text{m}$ 、多孔度 50% の超高分子量ポリエチレン多孔質フィルム (帝人-ディーエスエムソルテック (株) 製 Solpour (登録商標)) 上に、厚さ $100\ \mu\text{m}$ で流延させた後、NMP 60 重量% と水 40 重量% とからなる 30°C の凝固浴に 10 分間浸漬し、水洗し、次いで 110°C で乾燥して、複合多孔膜を得た。

この複合多孔膜は、厚さが $50\ \mu\text{m}$ であり、多孔度が 60% であり、断面孔積層係数は 24.6 であり、かつ、連続する孔を有し、通気性は $0.30\ \text{ml}/\text{秒}$ であった。

この多孔膜を 170°C で 5 分間加熱すると、孔が閉塞し、通気性

は実質的に 0 となり、シャットダウン性が得られることが確認された。また、このとき、フィルム自体の変形や収縮は観測されなかった。

実施例 17

実施例 6 と同じ操作を繰り返し、延伸を行った後、その延伸方向に対して直角の方向にさらに 3 倍に延伸した。次いで、これを水洗し、金枠に 4 辺を固定し、130℃の熱風乾燥機により 30 分間乾燥して多孔膜を得た。

このポリアミド多孔膜は、多孔度が 65%であり、通気性が 5.0 ml/秒であり、比ヤング率は第 1 の延伸方向に 320 Kmであり、第 2 の延伸方向に 330 Kmであり、断面孔積層係数は 3.7であった。

次に、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン = 95/5 モル比からなる P V D F 共重合ポリマーをジメチルアセトアミド (DMAc) / ポリプロピレングリコール (PPG) = 60/40 重量比からなる混合液に溶解して共重合ポリマー濃度が 13 重量%のドープを調製し、上記ポリアミド多孔膜の両表面に 30 μ m の厚さで流延し、DMAc / PPG / 水 = 24/16/60 重量比からなる 30℃の凝固液中に 5 分間浸漬後、水洗し、80℃の熱風乾燥機により 30 分間乾燥して、複合膜を得た。得られた複合膜の厚さは 15 μ m であり、多孔度は 58%であり、断面孔積層係数は 10.9であった。

この複合膜をセパレーターに使用し、コバルト酸リチウム系の正極材、炭素質負極材と電解液として 1 M の LiBF₄ / PC / DEC (1/1 重量比) を組み合わせて、直径 16 mm のボタン型電池を作成した。この電池を 1.0 mA の定電流で 2.5 ~ 4.2 V の間において 10 サイクル試験を実施したところ、充放電が良好に再現

された。

産業上の利用可能性

この発明により、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性に優れるとともに、高いヤング率と十分な多孔性とを必要とする電池用セパレータ膜のほか、焼却炉の排煙時のろ過膜であり、耐熱性、高いヤング率が必要なバグフィルター、コピー機の転写ドラムに残ったインクの清掃に使用される洗浄液を含浸保持した巻物膜であり、耐熱性、強度が要求されるOAクリーナー等の用途に適した、多孔構造を維持し、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性に優れ、高ヤング率であってかつ十分な通気性、多孔性を有するポリメタフェニレンイソフタルアミド系多孔膜を提供することができる。また、このようなポリメタフェニレンイソフタルアミド系多孔膜を製造する方法として、高価な高温テンターを要せずに低温で容易に延伸でき、しかも多孔構造を破壊することなく、高ヤング率のポリアミド多孔膜を得ることができる方法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 通気性が $0.2 \sim 1000 \text{ ml/秒}$ であり、かつ、 350°C で10分間熱処理したときの熱処理後の通気性の保持率が処理前に対して60%以上であるポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

2. 多孔度が60～80%であり、断面孔積層係数が2.5以上である多孔構造を有し、少なくとも一方向について $200 \sim 800 \text{ Km}$ の比ヤング率を有するポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

3. 通気性が $0.2 \sim 1000 \text{ ml/秒}$ であり、かつ、 350°C で10分間熱処理したときの熱処理後の通気性の保持率が処理前に対して60%以上であり、さらに多孔度が60～80%であり、断面孔積層係数が2.5以上である多孔構造を有し、少なくとも一方向について $200 \sim 800 \text{ Km}$ の比ヤング率を有するポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

4. $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の厚さを有し、自己支持性である、請求項1～3のいずれかに記載の多孔膜。

5. 無機ウイスキーを含有し、10～80%の多孔度と少なくとも一方向について $200 \sim 5000 \text{ Km}$ の比ヤング率とを有するポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

6. ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー対ウイスキーの重量比が50:50～99:1である、請求項5に記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

7. 無機ウイスキーの長軸寸法 L が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、短軸寸法 D が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、かつ、 L/D が1.5以上である、請求項5または6に記載のポリメタフェニレンイソフタ

ルアミド系ポリマー多孔膜。

8. ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶剤に溶解してなるドーブをキャストし、前記ポリマーの非溶剤を含有するアミド系溶剤からなる凝固浴中で凝固させることを含むポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。

9. 凝固浴におけるアミド溶剤の濃度が30～80重量%であり、温度が0～98℃である、請求項8に記載の方法。

10. ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの非溶剤が水である、請求項8または9に記載の方法。

11. ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶剤に溶解してなるドーブが無機塩を含まない、請求項8～10のいずれかに記載の方法。

12. 凝固後、多孔膜を水洗し、乾燥し、次いで270～340℃の温度で一軸方向に1.3～5倍の倍率で、または直交する二方向へ1.3～10倍の面積倍率で延伸する、請求項8～11のいずれかに記載の方法。

13. 凝固後、さらに、多孔膜をポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの非溶剤を含有するアミド系溶剤からなる延伸浴中で延伸する、請求項8～11のいずれかに記載の方法。

14. 延伸浴におけるアミド溶剤の濃度が5～70重量%であり、温度が0～98℃である、請求項13に記載の方法。

15. 凝固後、さらに、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの非溶剤を含有するアミド系溶剤からなり、アミド溶剤の濃度が50～80重量%であり、温度が50～98℃である浴中で浸漬処理を行う、請求項8～11のいずれかに記載の方法。

16. 浸漬処理後の多孔膜のジメチルホルムアミド不溶部分が10%以上である、請求項15に記載の方法。

17. 浸漬処理後、多孔膜を水洗し、乾燥し、次いで290～380℃の温度で熱処理する、請求項15または16に記載の方法。

18. 浸漬処理後、多孔膜を水洗し、乾燥し、次いで270～380℃の温度で一軸方向に1.3～5倍の倍率で、または直交する二方向へ1.3～10倍の面積倍率で延伸する、請求項15または16に記載の方法。

19. 浸漬処理後、さらに、多孔膜をポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの非溶剤を含有するアミド系溶剤からなる延伸浴中で延伸する、請求項15または16に記載の方法。

20. 延伸後、多孔膜を水洗し、乾燥し、次いで290～380℃の温度で熱処理する、請求項19に記載の方法。

21. 延伸浴におけるアミド溶剤の濃度が5～70重量%であり、温度が0～98℃である、請求項19に記載の方法。

22. 無機ウイスキーが分散されている、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶剤に溶解してなるドープを用いる、請求項8～21のいずれかに記載の方法。

23. ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー対ウイスキーの重量比が50：50～99：1である、請求項22に記載の方法。

24. 無機ウイスキーの長軸寸法Lが0.1～100μmであり、短軸寸法Dが0.01～10μmであり、かつ、L/Dが1.5以上である、請求項22または23に記載の方法。

25. 請求項1～7のいずれかに記載した多孔膜からなる電池用セパレータ。

26. 請求項25に記載した電池用セパレータを用いたリチウムイオン電池。

27. ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの多孔層

と加熱溶融可能な熱可塑性ポリマーの多孔層との少なくとも2層を含む多孔膜。

28. 熱可塑性ポリマーが分子量40万以上のポリオレフィンである、請求項27に記載の多孔膜。

29. 熱可塑性ポリマーがポリビニリデンフルオライド系ポリマーである、請求項27に記載の多孔膜。

30. ポリビニリデンフルオライド系ポリマーがビニリデンフルオライドとパーフルオロ低級アルキルビニルエーテルとを主成分とする共重合体である、請求項29に記載の多孔膜。

31. 高められた温度において、熱可塑性ポリマーの層は溶融して多孔空隙を閉塞し、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの層は溶融することなくその形状を保持する、請求項27～30のいずれかに記載の多孔膜。

32. 加熱溶融可能な熱可塑性ポリマーからなる多孔膜の片面または両面にポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの多孔層を形成するか、またはポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの多孔膜の片面または両面に加熱溶融可能な熱可塑性ポリマーからなる多孔層を形成することを含む多孔膜の製造方法。

33. 請求項27～31のいずれかに記載した多孔膜からなる電池用セパレータ。

34. 請求項33に記載した電池用セパレータを用いたリチウムイオン電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J9/28, B01D71/56, B01D67/00, H01M2/16,
H01M10/40, B32B27/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J9/00-9/42, B01D71/56, B01D67/00,
H01M2/16, H01M10/40, B32B27/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 53-74571, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 03 July, 1978 (03.07.78), Claims; page 1, lower right column, lines 16 to 20; examples	1-4,8-11,25
Y	& JP, 59-14494, B2	5-7,12-24,26
X	JP, 59-36939, B2 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 06 September, 1984 (06.09.84), Claims; page 1, Column 2, lines 8 to 12; examples	1-4,8-11,25
Y	& JP-53-74572, A	5-7,12-24,26
X	JP, 58-58113, A (Teijin Limited), 06 April, 1983 (06.04.83), Claims; examples (Family: none)	1-4,8-11
X	JP, 56-2804, A (NITTO ELECTRIC CO. LTD.), 13 January, 1981 (13.01.81), Claims; examples (Family: none)	1-4,8-10
X	JP, 56-133339, A (Teijin Limited), 19 October, 1981 (19.10.81), Claims; examples (Family: none)	1-4,8-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2000 (04.12.00)

Date of mailing of the international search report
12 December, 2000 (12.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.


INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06234

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 4385148, A (E. I. Du Pont de Nemours and Company), 24 May, 1983 (24.05.83), Claims and Examples & JP, 58-5342, A & EP, 68459, A & CA, 1185738, A	1-4,8-10
PX	JP, 2000-191823, A (Teijin Limited), 11 July, 2000 (11.07.00), Claims; examples (Family: none)	1-4,8-11
A	JP, 2000-30686, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 28 January, 2000 (28.01.00), Claims; examples (Family: none)	1-34
A	JP, 53-144974, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 16 December, 1978 (16.12.78), Claims; examples (Family: none)	1-34
A	JP, 63-156836, A (UNITIKA Ltd.), 29 June, 1988 (29.06.88), Claims; examples (Family: none)	1-34

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08J9/28, B01D71/56, B01D67/00, H01M2/16, H01M10/40, B32B27/34		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08J9/00-9/42, B01D71/56, B01D67/00, H01M2/16, H01M10/40, B32B27/34		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 53-74571, A (旭化成工業株式会社) 3. 7月. 1978 (03. 07. 78), 特許請求の範囲、第1 頁右下欄第16~20行及び実施例	1-4, 8 -11, 25
Y	& JP, 59-14494, B2	5-7, 12-24, 26
X	JP, 59-36939, B2 (旭化成工業株式会社) 6. 9月. 1984 (06. 09. 84), 特許請求の範囲、第1 頁第2欄第8~12行及び実施例	1-4, 8 -11, 25
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	04. 12. 00	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小野 寺 務 
		4 J 8118
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	& JP-53-74572, A	5-7, 12-24, 26
X	JP, 58-58113, A (帝人株式会社) 6. 4月. 1983 (06. 04. 83), 特許請求の範囲及び 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 8-11
X	JP, 56-2804, A (日東電気工業株式会社) 13. 1月. 1981 (13. 01. 81), 特許請求の範囲及び 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 8-10
X	JP, 56-133339, A (帝人株式会社) 19. 10月. 1981 (19. 10. 81), 特許請求の範囲及 び実施例 (ファミリーなし)	1-4, 8-10
X	US, 4385148, A (E. I. Du Pont de Nemours and Company) 24. May. 1983 (24. 05. 83), Claims and Examples & JP, 58-5342, A & EP, 68459, A & CA, 1185738, A	1-4, 8-10
PX	JP, 2000-191823, A (帝人株式会社) 11. 7月. 2000 (11. 07. 00), 特許請求の範囲及び 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 8-11
A	JP, 2000-30686, A (住友化学工業株式会社) 28. 1月. 2000 (28. 01. 00), 特許請求の範囲及び 実施例 (ファミリーなし)	1-34
A	JP, 53-144974, A (旭化成工業株式会社) 16. 12月. 1978 (16. 12. 78), 特許請求の範囲及 び実施例 (ファミリーなし)	1-34
A	JP, 63-156836, A (ユニチカ株式会社) 29. 6月. 1988 (29. 06. 88), 特許請求の範囲及び 実施例 (ファミリーなし)	1-34